

## Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系熱電材料の高性能化と熱電発電モジュールへの応用

著者	藤本 慎一
号	51
学位授与番号	3716
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37384">http://hdl.handle.net/10097/37384</a>

氏 名	ふじもと しんいち
授 与 学 位	藤 本 慎 一
学 位 授 与 年 月 日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成18年12月13日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
指 導 教 員	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 系熱電材料の高性能化と熱電発電モジュールへの応用
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 梶谷 剛
	東北大学教授 宮崎 照宣
	東北大学教授 佐久間 昭正
	東北大学助教授 宮崎 譲

## 論文内容要旨

コジェネレーションシステムの排熱等, 民生及び産業の分野から発生する未利用熱エネルギーを電気エネルギーとして利用することのできる熱電発電モジュールを実用化するため, 30℃～280℃の温度領域で熱電変換効率7%以上という現在市販されているモジュールの1.5倍以上の性能を有する世界トップレベルの Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系熱電発電モジュールの開発を行った. この熱電発電モジュールの開発にあたり, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系熱電材料の高性能化からそれらの材料を用いたモジュールの開発, 評価装置の作製を行った. 以下にそれらの研究結果の要約を説明する.

### 1. 材料のモフォロジーと熱電特性

#### ①材料のモフォロジーと結晶粒の微細化による格子熱伝導率低減の検討

材料のモフォロジーと熱電特性の関係を明確にするために, まず焼結試料の焼結条件を変化させて結晶組織と熱電特性の関係を調べた. 低温, 短時間の焼結条件の方が結晶粒径を小さくできるが, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系の材料では焼結条件による結晶粒径の制御(十～数十  $\mu\text{m}$ )のみでは格子熱伝導率を低減させるには不十分であることがわかった. 次に結晶組織をさらに微細化して格子熱伝導率を低減させる目的で, 材料粉末を超鋼製のポットとボールを用いた遊星ボールミルにて粉碎し, その微粉末をSPSにて低温, 短時間の条件で焼結した. その結果, 平均の結晶粒径 1～2  $\mu\text{m}$  の結晶組織が得られた. これは Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 焼結試料の結晶組織としては極めて微細な組織であるが, 1～2  $\mu\text{m}$  までの微細化では, 格子熱伝導率はほとんど低減しないことがわかった. 同時に比抵抗は増加し, 結果として性能指数は低下していく傾向となった. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系の材料では室温付近のキャリア密度は温度に対してほぼ一定であることから, 導電率の温度依存性からキャリアの移動度の温度依存性, つまり, キャリアの散乱機構を推測することができる. 結晶粒界におけるキャリアの散乱がエネルギーギャップの局所的変化に起因すると考えた場合, キャリアの移動度は温度  $T^{-1/2}$  乗に比例すると考えられる. 音響フォノンによるキャリアの散乱では移動度は  $T^{-3/2}$  に比例するため, 結晶粒界によるキャリアの散乱が顕著になると導電率の温度依存性の曲線は, 結晶粒界の散乱効果の少ない試料よりも温度に対して緩やかになると考えられる. 上記の結晶粒径を微細化した試料でもこのような結晶粒界によるキャリアの散乱の影響により比抵抗が増加していると考えられる.

### ②微小散乱中心による格子熱伝導率低減

中性不純物によるフォノンの散乱を目的として、 $\text{ZrO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  製のポットとボールを用いたボールミル粉碎により、電氣的に中性な  $\text{ZrO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の試料微小散乱中心を試料中に導入し、格子熱伝導率の低減を試みた。 $\text{ZrO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の試料への導入量の増加にともない、格子熱伝導率は減少する。このとき、比抵抗も増加し、結果として性能指数は低下していく傾向となる。中性不純物によるキャリアの散乱においてはキャリアの移動度は温度に無関係であり、一方、フォノンの散乱は温度  $T$  の逆数  $T^{-1}$  に比例する。中性不純物によるキャリアの散乱は特に極低温で顕著になるため、純粋に中性不純物によるキャリアおよびフォノンの散乱のみを考えた場合、室温付近ではフォノンの散乱による格子熱伝導率低減がキャリアの散乱による比抵抗増加を上回り、性能指数は向上すると考えられる。本研究では、中性不純物による散乱機構と同時に結晶粒界による散乱機構も影響している可能性が高く、上述のように比抵抗が増加したと考えられる。

### ③結晶配向の揃った微結晶材料の作製

結晶配向を改善していくことにより、比抵抗が減少し、熱伝導率が増加する。結果として性能指数は向上する。塑性加工等により、結晶配向が向上したとき、試料中の各微結晶の(001)面法線ベクトルの確率分布を3次元的な正規分布関数で近似し、比抵抗、熱伝導率、および性能指数と結晶配向度の関係を計算した。また、これらの計算結果と極点法により結晶配高度を求めた実測値との比較も行った。比抵抗、熱伝導率、性能指数のいずれの熱電特性も、加工方向と平行方向における実測値は計算値と非常に良く一致し、計算値との差異は比抵抗で平均 3.7 %、性能指数で平均 3.6 % であった。一方、加工方向と垂直方向では実測値のばらつきが大きく、主に比抵抗の影響で性能指数の実測値は計算値より平均で 13.6 % 低い値になった。この原因として、単結晶における特性の異方性比の不確定性、塑性加工による残留ひずみやキャリア密度の変化、マイクロクラックや結晶粒界における破断や剥離など結晶配向度以外に特性を変化させる要因が考慮されていないことなどが考えられる。

## 2. 材料組成改良による性能向上

### ①n形材料組成の改良

n形の材料において使用温度領域で変換効率が最大となる組成を探索した。n形の材料ではCuおよびその化合物を添加することにより性能指数が向上するが、 $\text{Cu}^+$ イオンの酸化によりキャリア密度が変化する。熱処理温度を変化させたときの導電率の経時変化を用いて $\text{Cu}^+$ イオンの拡散係数を求めた結果、活性化エネルギーは 9.44 kJ/mol という非常に小さな値であった。また、拡散係数の頻度因子は時間  $t$  に対して  $1/t$  に比例しており、主に試料表面に形成されるCuO膜により更なる $\text{Cu}^+$ イオンの酸化が抑制されることがその主要因であると考えられる。次に、この $\text{Cu}^+$ イオンの酸化によるキャリア密度の変化を防止するため、 $\text{Cu}^+$ イオンの酸化を防止する様々な手段を試みた。現時点では熱電素子に酸化防止用の被膜を形成する方法が唯一の手段である。

一方、n形の材料では、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の固溶濃度を従来の材料と比較して増加させることによりバンドギャップを拡大し、高温領域での性能指数を向上させることができる。また、 $\text{SbI}_3$  添加量を調節してキャリア密度を最適化することにより、同様に高温領域での性能指数を向上させることができる。これらの組成最適化の結果、素子変換効率の最高値 8.39 % が得られた。

## ②p形材料組成の改良

p形の材料でも使用温度領域で変換効率が最大となる組成を探索した。p形の材料では試料作製直後におけるアンチサイト欠陥数が多く、熱処理によってアンチサイト欠陥消失にともなうキャリア密度の減少が生じる。この変化は350℃不活性ガス中10時間の熱処理によりほぼ飽和することから、熱電発電のような高温環境下で使用する場合には、試料を10時間以上熱処理し、熱電特性を安定させることが望ましい。また、熱処理後の試料のキャリア密度を調節するための添加元素として4B族の元素を比較した場合、Pb, Sn, Geの順にドーピングの効率がよく、Pbが最も少ない原子数で効率よくキャリアを発生させることができることがわかった。

一方、p形の材料ではSb/Bi増加によりバンドギャップが拡大すると考えられるが、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>とBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の固溶体においてゼーベック係数を同程度に揃えて比較した場合、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の固溶濃度が17.5 mol%~22.5 mol%の範囲では性能指数は組成によらずほぼ一定の値となり、バンドギャップ拡大の効果は小さいと考えられる。これらの組成付近でPb添加により熱処理後のキャリア密度を最適化した結果、素子変換効率の最高値8.22%が得られた。

## 3. 熱電モジュールの作製と高温での特性評価

### ①熱電モジュール構造のシミュレーションによる最適化

新しく開発した熱電材料の熱電特性を用いて、シミュレーション計算により熱電モジュールの特性を計算し、モジュール構造の最適化を行った。電極厚みには、ジュール発熱による損失と熱流方向における熱抵抗のバランスから最適値が存在する。また、素子高さを高くすると、電極の電気抵抗の割合が小さくなるため、ジュール発熱による損失が小さくなり、モジュールの変換効率は増加して素子変換効率の値に近づく。電極厚みを最適化し、素子高さを従来の2.75 mmから5 mmまで高くすることにより、従来よりも変換効率が約0.4%向上することが試算された。

### ②熱電モジュールの作製

シミュレーションの結果をもとに、実際に22.5×22.5 mm<sup>2</sup>の8対のスケルトンタイプモジュールを作製した。作製したモジュールは、電極両面が均一に高精度に研削されており、面当たり起因する熱抵抗は約0.04 deg・cm<sup>2</sup>/Wという非常に小さい値に抑えられている。

### ③Transient法による高温特性評価装置の作製

材料を高温で正確に評価するため、Transient法の原理に基づく熱電特性評価装置を作製した。この装置では室温域から300℃まで比抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率の高精度な同時測定が可能であり、他の測定法に対して、試料の切り出し位置や切り出し方向のずれによる熱電特性変化の影響を全く受けないという大きな利点がある。Transient法による測定では測定試料の半田付けが必要となるが、本研究における接合界面抵抗は最大で $6.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ という良好な半田接合が実現できており、試料の抵抗の3%以下である。測定精度を高めるため、データの不確定性をもたらす最も大きな要因の一つである外部環境へ流出する熱の低減とその正確な補正を行った。この装置では、リフレクタと熱アンカーを用いることにより、これらを用いないときと比較して高温の測定温度領域において、約1/3まで熱の流出を低減することができる。また、補正項Cにおける輻射からの寄与 $C_{\text{rad}}$ は550 Kのとき最大で0.029であり、外部に流出する近似式から求められる輻射熱

と実測の輻射熱の誤差はこのとき最大で 4.6 %であることから、測定値に対する輻射に起因する誤差は 0.13 %以内に抑えられていることになる。また、作製した Transient 法による測定装置と他の原理を用いた市販の測定装置による測定値の差異は、比抵抗で 1.6 %以内、ゼーベック係数で 2.0%以内、熱伝導率で 5 %以内という非常に良い一致を示した。いずれの熱電特性の差異も市販の測定装置の測定精度以内の差異であり、高精度な同時測定が可能であることが確かめられた。

#### ④モジュールの評価と計算値の比較

作製したモジュールの測定結果と、上述のシミュレーションによる計算結果を比較した。モジュールの測定値と、材料の熱電特性を基にしたシミュレーションによる計算値は極めて良く一致した。異なる概念で作製された測定装置間のデータの一致は、熱の測定に不確定性の高い熱電素子及びモジュールにおいては測定精度の高さを裏付けるものであると考えられる。

次に、作製した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電発電モジュールを別途用意したシリサイドのモジュールと組み合わせたカスケードモジュールを測定した結果、変換効率 12.1 %が得られた。この内訳として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電発電モジュールの変換効率は 7.8 %となっており、研究の目標を達成した。いずれの変換効率も多対の熱電発電モジュールでは世界最高値である。

# 論文審査結果の要旨

民生及び産業の分野から発生する未利用熱エネルギーを電気エネルギーとして利用することのできる熱電発電モジュールを実用化するため、30℃～280℃の温度領域で変換効率 7 %以上という世界トップレベルの  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電発電モジュールの開発を行った。この開発にあたり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料及びこの材料を用いた熱電発電モジュールの高性能化、高精度な測定装置の開発を行った。

材料の高性能化においては、第一に材料のモフォロジーの観点から性能向上を目指した。音響フォノンの散乱による格子熱伝導率を低減する目的で、1～2  $\mu\text{m}$  までの結晶粒径の微細化、電氣的に中性な微小散乱中心の導入を試みたが、いずれにおいても格子熱伝導率の低減よりも比抵抗増加が上回り性能指数向上には至らなかった。一方、塑性加工によって結晶配向度を高めることにより、性能指数を向上させることができる。

第二に材料組成改良による性能向上を試みた。 $n$  形の材料では  $\text{Cu}$  を添加することにより性能指数が向上するが、 $\text{Cu}^+$  イオンの試料表面への拡散および酸化によりキャリア密度が変化するという問題があるため、それを防止する様々な手段を試みた。現時点では熱電素子に酸化防止用の被膜を形成する方法が唯一の手段であることが本研究によって示された。 $p$  形の材料では、添加物として 4B 族元素を比較した場合、 $\text{Pb}$  が最もドーピング効率が高いことがわかった。次に 30℃～280℃の温度領域で素子変換効率が最大となる基本組成を探索した。熱電冷却用の材料に対してエネルギーギャップを拡大させ、キャリア密度を増加させることにより、素子変換効率は向上し、 $n$  型で 8.39 %、 $p$  型で 8.22 % という高い値が得られた。

モジュールの高性能化のために、材料特性を用いたモジュール特性のシミュレーション計算を行った。計算結果に基づき、モジュールの構造を最適化することにより、従来と比較して変換効率が約 0.4 % 向上することがわかった。計算に用いた材料特性は、本研究にて作製した Transient 法の原理に基づく測定装置により測定された。この測定装置では、外部への流出熱を大幅に低減させ、さらに流出熱を詳細に解析・補正することにより、ゼーベック係数、比抵抗、熱伝導率の高精度な同時測定が可能となっている。実際に作製したモジュールの測定値と計算値を比較した結果、これらの値は非常によく一致した。また、作製した  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  モジュールを別途用意したシリサイドモジュールと組み合わせたカスケードモジュールを測定した結果、変換効率 12.1 % が得られた。この内訳として、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のモジュールの変換効率は 7.8 % を達成している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。